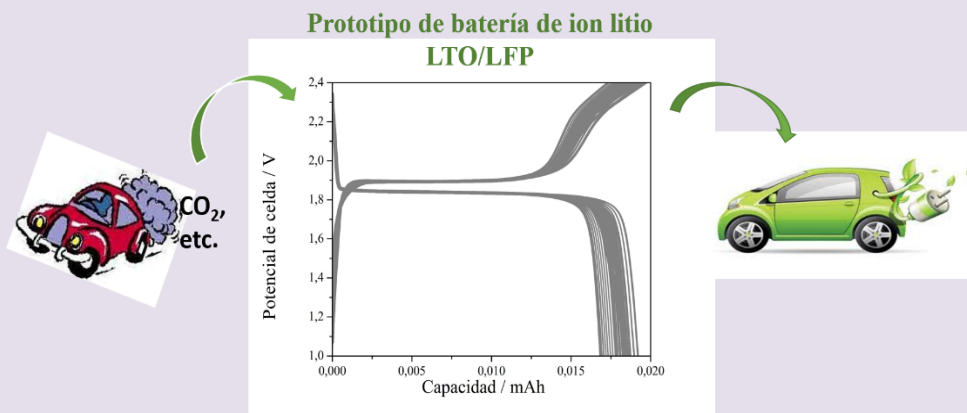


Artículo

Aplicación de Ánodos basados en Titanatos de Litio para Almacenamiento Electroquímico de Energía: Prototipos de Baterías de Ión-Litio

Autores: Susana Chauque, Fabiana Oliva y Osvaldo Cámara. Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Fisicoquímica – INFIQC, CONICET



Resumen

En el presente artículo se informan resultados experimentales correspondientes al rendimiento electroquímico de dos materiales activos de titanato de litio (LTO), sintetizados por método cerámico y caracterizados previamente, para ser empleados como electrodo negativo en prototipos de baterías de ión litio (BILs). Estos materiales fueron ciclados galvanostáticamente en forma prolongada empleando litio metálico como electrodo auxiliar, mostrando una excelente reversibilidad en los procesos de carga y descarga durante 300 ciclos. A partir de la proyección de los valores de capacidad específica en función del número de ciclos, se pudo estimar que estos materiales tienen la capacidad de soportar el ciclado galvanostático durante 450-500 ciclos antes de disminuir al 80% de la capacidad inicial. Se ensamblaron dos prototipos

de BILs, empleando como electrodo negativo los materiales de LTO y como electrodo positivo un compuesto de fosfato de hierro y litio comercial (LFP). El comportamiento electroquímico de los prototipos estuvo en excelente concordancia con las respuestas de ambos electrodos por separado, medidos en medias celdas con litio metálico como electrodo auxiliar. Se observó que el potencial de celda obtenido en los prototipos es igual a la diferencia de los potenciales de meseta de las celdas LTO/Li y LFP/Li, con un valor de 1,9 V, correspondiente a la inserción/de-inserción de ion litio topotáctica en los dos materiales activos de intercalación. Ambos prototipos mostraron una pérdida de tan solo el 12% de su capacidad específica a lo largo de 300 ciclos de carga/descarga en forma continua, con una muy alta eficiencia de energía observada a través de la constancia en el potencial de carga/descarga y la alta eficiencia coulombica.

Abstract

In the present article it is reported experimental results corresponding to the electrochemical performance of two lithium titanate active materials (LTO), synthesized by ceramic method and previously characterized, to be used as a negative electrode in prototypes of lithium ion batteries (BILs). These materials were galvanostatically cycled to long times using metallic lithium as an auxiliary electrode, showing an excellent reversibility in the charging and discharging processes along 300 cycles. From the variation of the specific capacity values as a function of the number of cycles, it was possible to estimate that these materials have the capacity to support the galvanostatic cycling during 450-500 cycles before decreasing to 80% of the initial capacity. Two prototypes of BILs were assembled, using the LTO materials as negative electrode and a commercial lithium iron phosphate (LFP) compound as positive electrode. The electrochemical behavior of the prototypes was in excellent agreement with the responses of both electrodes separately, measured in half cells with metallic lithium as auxiliary electrode. It was observed that the cell potential obtained in the prototypes is equal to the difference of the plateau potentials of the LTO/Li and LFP/Li cells, with a value of 1.9 V, corresponding to the topotactic insertion/deinsertion of lithium ion in the two active intercalation materials. Both BIL prototypes showed a loss in specific capacity of only 12% over 300 charge/discharge cycles, with a very high energy efficiency observed through the constancy in the charge/discharge potential and the high coulombic efficiency.

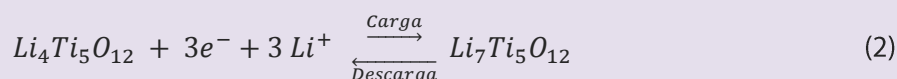
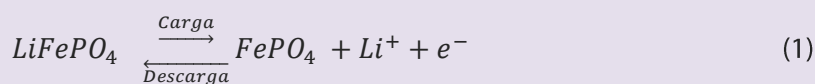
Introducción

El mundo actual enfrenta dos grandes desafíos en términos energéticos, relacionados con la producción de la energía y su utilización: por una parte, la sustitución de los combustibles fósiles para la producción de electricidad mediante el empleo de fuentes de energías renovables y, por otra parte, el reemplazo de los automóviles impulsados

por la combustión interna de combustibles fósiles por vehículos eléctricos (VE). Las fuentes de energía renovables, como la solar y la eólica, fluctúan en intensidad durante el día y por lo tanto el uso de estos recursos energéticos para la producción de electricidad requiere de la disponibilidad de la tecnología adecuada para su almacenamiento y uso según demanda. Dentro de los medios de almacenamiento de energía, son de particular relevancia los sistemas electroquímicos, y dentro de ellos en especial las baterías. Aunque hemos sido testigos de progresos muy importantes durante los últimos años en el desarrollo de la tecnología para la recolección de energía sustentable, como por ejemplo, las mejoras de las turbinas de viento [1], de los receptores fototérmicos [2], y de las celdas fotovoltaicas [3,4], el desarrollo de dispositivos de almacenamiento continúa siendo motivo de muchos proyectos de investigación en el mundo. Por ello, el desarrollo de baterías que puedan almacenar energía eléctrica sostenible a largo plazo, con estabilidad, ciclo de vida muy prolongada y bajo impacto ambiental, constituye un reto importante para la electroquímica moderna, tanto como ciencia básica como en sus aplicaciones para la industria del sector. Otra necesidad importante de la sociedad moderna es la reducción del empleo de derivados del petróleo para el transporte, dada la existencia de recursos limitados cuyas proyecciones de disponibilidad al futuro no superan unas pocas décadas. En consecuencia, existe un acuerdo general entre los dirigentes políticos de los países desarrollados, los líderes en el campo de la economía, la comunidad científica-tecnológica y los fabricantes de automóviles más importantes a nivel mundial, de que es necesario avanzar hacia el uso intensivo de VE. En principio, la más alta densidad de energía eléctrica para mover un VE podría ser proporcionada por los dispositivos electroquímicos conocidos como celdas de combustible (o *fuel cells*, FC, en inglés), donde hidrógeno y oxígeno gaseosos reaccionan sobre diferentes electrodos para generar una diferencia de voltaje y una corriente eléctrica entre ambos, y agua como producto final. Sin embargo, actualmente la tecnología de las FC no está lo suficientemente madura para su aplicación comercial y práctica en VE, debido a problemas de operación relacionados con la electrocatálisis de las reacciones de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno, y a los altos costos de este dispositivo, así como también a problemas relacionados con el almacenamiento de la gran cantidad de hidrógeno que se necesita disponer en el vehículo para lograr una autonomía de movilidad similar a la de los vehículos actuales. Por otra parte, las baterías de ion litio (BILs) presentan una densidad de energía razonable y un tiempo de vida prolongado (en cuanto a números de ciclos de carga y descarga), constituyéndose como la opción tecnológica y económicamente más adecuada en el futuro inmediato para su aplicación en VE.

Los materiales electroquímicamente activos que conforman los electrodos de las baterías (o celdas) de ion litio, tanto en el electrodo negativo como en el positivo (que funcionan como ánodo y cátodo, respectivamente, durante la descarga) funcionan incorporando iones de litio (y posteriormente entregándolos) reversiblemente por

medio de un proceso de *intercalación* o *inserción*, es decir, a través de una reacción topotáctica donde los iones litio son reversiblemente insertados o extraídos en la matriz del electrodo, sin ningún cambio apreciable de la estructura de dicha matriz. Entre los materiales comúnmente empleados para el electrodo positivo se encuentran compuestos de óxidos de un dado metal y litio (LiMO_2), donde M puede ser Co, Ni, Mn, o mezclas de ellos, o compuestos de fosfatos de un metal y litio, como el LiFePO_4 . Como electrodos negativos se emplean estructuras carbonosas con alto grado de cristalinidad (compuestos de grafitos) o compuestos a base de óxido de titanio, particularmente el titanato de litio [5–7]. Es importante aclarar que las celdas de ion litio (al igual que otras usadas como sistemas recargables) se construyen con los materiales de electrodo en estado descargado, lo que significa que inicialmente no tienen carga almacenada y disponible para ser utilizada por el dispositivo (teléfono celular, vehículo eléctrico, etc.). Cuando se carga la celda de ion litio, el material del electrodo positivo es oxidado y el material del electrodo negativo es reducido por la corriente impuesta por la fuente externa. En este proceso, los iones litio son de-intercalados del material positivo e intercalados en el material negativo, como se muestra a continuación en las ecuaciones (1) y (2) empleando, a modo de ejemplo, como electrodo positivo al LiFePO_4 y como electrodo negativo al titanato de litio $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:



La elección de los materiales activos para la construcción de cada electrodo es una parte fundamental en el diseño de un prototipo de batería, y estará condicionada en gran medida por el uso y prestación que se pretenda para dicha batería. El material de electrodo positivo LiFePO_4 , ofrece una capacidad específica teórica de almacenamiento de carga de 160 mAh g^{-1} y un potencial de $3,4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$, mientras que el material de electrodo negativo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ofrece una capacidad específica teórica de 175 mAh g^{-1} y un potencial de $1,55 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$ [8–13]. La capacidad absoluta de almacenamiento de carga de la BIL construida va a estar determinada por la cantidad de material activo con que se construyan cada electrodo, pero será limitada por aquel electrodo que posea la menor capacidad absoluta. Por otra parte, normalmente se trata de tener grandes áreas en ambos electrodos, tanto específicas como absolutas, de manera que la celda pueda generar una alta intensidad de corriente. También es importante remarcar que el potencial (o voltaje) que puede entregar una celda y la intensidad de corriente que puede suministrar son dos propiedades determinadas por diferentes aspectos de su construcción. El potencial de la celda a circuito abierto viene

determinado por los aspectos termodinámicos de la reacción electroquímica global que la define, mientras que la intensidad de corriente que puede entregar está determinada por el área superficial expuesta a la solución de electrolito (además de los aspectos cinéticos inherentes a los procesos de cada electrodo). Para el caso particular de los dos materiales de electrodo mencionados, el potencial de celda global viene dado por la diferencia entre los potenciales de cada uno de los electrodos, y en el caso de nuestro ejemplo es de 1,9 V. Otro aspecto de importancia a tener en cuenta al momento de diseñar un prototipo de batería es que, el estado de vida de una batería se considera que es el número de ciclos de carga/descarga que puede sostener hasta que su capacidad de almacenamiento cae al 80% de su valor inicial, aspecto que estará determinado por el estado de vida de cada material de electrodo [14].

En el presente trabajo se muestran resultados obtenidos de ensamblajes de prototipos de BILs utilizando como electrodo positivo un material de LiFePO_4 comercial y como electrodo negativo dos materiales de titanato de litio (LTO) sintetizados en nuestro laboratorio y que mostraron capacidades específicas experimentales muy cercanas a la teórica. Estos dos materiales fueron dos titanatos de litio sintetizados por el método cerámico y posteriormente molidos en molino de bolas, uno de ellos durante 60 minutos (denominado LTO-MC-60) y el otro molido en molino de bolas durante 90 minutos junto con partículas de grafito parcialmente oxidadas (denominado LTO-MC-90-GO). Tales materiales fueron caracterizados estructural, morfológica y electroquímicamente en trabajos previos [6]. A modo comparativo, se analizó además la performance de estos materiales en forma individual cuando son cargados y descargados a corriente constante de 0,5 C durante 300 ciclos, empleando como electrodo auxiliar un electrodo de litio metálico.

Materiales y métodos

Preparación de los electrodos negativo y positivo

El electrodo negativo se preparó utilizando los materiales LTO-MC-60 y LTO-MC-90-GO sintetizados y descriptos previamente [6]. La síntesis de estos materiales se realizó por el método cerámico de alta temperatura seguido de un molido en molino de bolas durante 60 y 90 minutos, en este último caso con el agregado de 10% p/p de carbono grafito parcialmente oxidado. Estos materiales fueron denominados LTO-MC-60 y LTO-MC-90-GO, respectivamente. El electrodo positivo se preparó empleando LiFePO_4 comercial (LFP, *MTI Corporation, USA*). Ambos electrodos se prepararon depositando el correspondiente material activo junto con fluoruro de polivinilideno (PVDF) como aglutinante y carbón *SuperP*, en una relación en masa 80:10:10 respectivamente, empleando como solvente N-metil-2 pirrolidona (NMP). Las mezclas preparadas fueron depositadas como una película delgada sobre lámina de cobre para el caso de los electrodos negativos y sobre lámina de aluminio para el caso del electrodo positivo. Las láminas con cada depósito se secaron a 80 °C durante 12 horas

y se prensaron aplicando una fuerza de 10 toneladas cm^{-2} . Finalmente, se cortaron discos de 8 ó 12 mm de diámetro según el tipo de celda y estudio electroquímico a aplicar. La solución de trabajo consistió en una solución de LiPF_6 1,0 mol L^{-1} en una mezcla de solventes orgánicos etilencarbonato (EC) y dimetilcarbonato (DMC), en proporción 1:1 en masa.

Caracterización electroquímica

Se realizaron diferentes tipos de caracterizaciones electroquímicas. Con el objetivo de completar la caracterización electroquímica de los materiales de electrodo LTO-MC-60 y LTO-MC-60-GO realizada previamente [6], se ensamblaron celdas “tipo botón” de dos electrodos empleando litio metálico como contra-electrodo y discos de 12 mm de diámetro. Como separador entre ambos electrodos se utilizó discos de membrana Celgard® impregnada en la solución electrolítica. Por otra parte, para la caracterización de los prototipos de BILs se ensamblaron celdas de tres electrodos tipo Swagelok®, colocando los electrodos de LTO y LFP (negativo y positivo, respectivamente) en forma enfrentada, utilizando como tercer electrodo un disco de litio metálico y como separadores a discos de fibra de vidrio impregnada en la solución electrolítica. El electrodo de litio metálico se colocó con la finalidad de ser utilizado en un arreglo de celda de dos electrodos de tipo LTO-Li y LFP-Li, con el objetivo de determinar en forma individual las respuestas de estado inicial de cada uno de los materiales de electrodo, LTO y LFP. Para este tipo de celdas se obtuvieron curvas de carga/descarga galvanostática (CDG) a una corriente constante de carga y de descarga de 0,5 C y experimentos de voltamperometría cíclica (VC) a una velocidad de barrido de 1,0 mV s^{-1} en ventanas de potencial diferentes. Para el caso de los experimentos empleando las celdas de tipo LTO-Li se realizaron curvas de CDG entre 3,0 y 1,0 V vs Li^+/Li^0 , mientras que en el caso de los experimentos realizados sobre la celda LFP-Li, se utilizó una ventana de potencial entre 2,5 y 4,2 vs Li^+/Li^0 [11]. Finalmente y luego de haber establecido las condiciones iniciales de ambos materiales activos se realizaron curvas de CDG entre los electrodos negativos y positivos de cada prototipo de BIL ensamblados, es decir, LTO-MC-60/LFP y LTO-MC-60-GO/LFP. Ambos electrodos, tanto positivo como negativo fueron de 8 mm de diámetro. Las celdas electroquímicas se ensamblaron en cámara hermética con atmósfera de argón y concentraciones de O_2 y H_2O menor a 0,5 ppm.

Resultados y discusión

Estabilidad y eficiencia Coulómbica de los materiales LTO a tiempos prolongados de ciclado galvanostático

Si bien los electrodos de LTO empleados para el montaje de los prototipos de BILs fueron caracterizados en un artículo publicado previamente [6], se realizó un estudio adicional para determinar la estabilidad de los mismos cuando son sometidos a un gran número de ciclos de CDG a 0,5 C en la configuración LTO/Li (celda tipo botón) y a partir de tal análisis, estimar el comportamiento y evaluar el empleo de estos materiales como electrodo negativo en los prototipos de BILs. Se realizaron curvas de CDG con la determinación de los valores de capacidad específica y eficiencia Coulómbica hasta 300 ciclos. Con el objetivo de hacer una predicción o estimación de comportamiento de estos materiales sometidos a un número de ciclos de carga/descarga mayor que 300 ciclos, se ajustó la variación de capacidad específica en función del número de ciclos con una función matemática adecuada.

En la Figura 1 se muestran los comportamientos electroquímicos de LTO-MC-60 (columna 1) y LTO-MC-90-GO (columna 2). En cada figura se representan: (a) curvas de carga-descarga galvanostática (ciclos representativos), (b) valores de capacidad específica y eficiencia Coulómbica en función del número de ciclos y (c) ajuste de los datos experimentales graficados en (b), con el fin de predecir el comportamiento de los materiales a mayor número de ciclos que los llevados a cabo (300 ciclos). En ambos materiales se puede observar una gran estabilidad en los valores de carga-descarga en los 300 ciclos realizados, además de la meseta de potencial a 1,55 V vs. Li^+/Li^0 característica de este material, lo que pone en evidencia la robustez de los materiales de LTO cuando son cargados-descargados en forma prolongada. La estabilidad de estos materiales se determinó calculando la eficiencia Coulómbica a lo largo del ciclado galvanostático, la cual se mantiene para ambos electrodos entre un 95 y 100 % en los 300 ciclos llevados a cabo [6]. Cuando se estudian materiales para este tipo de aplicación, se considera como vida útil de los mismos la cantidad de ciclos de carga-descarga que el material puede sostener hasta que la capacidad específica cae a un 80% de la capacidad inicial. Debido a que en los 300 ciclos realizados sobre ambos tipos de LTO, la capacidad específica disminuyó hasta alrededor del 90% de la capacidad específica inicial (representado en el eje derecho de las figuras c), se realizó un ajuste de la variación de los valores de capacidad específica representativos con el número de ciclos (tomando un punto cada 10 ciclos) y se determinó a partir de dicho ajuste, el número de ciclos necesarios para que la capacidad específica disminuya al 80% del valor inicial. Para el material LTO-MC-60, se ajustó la caída de la capacidad empleando una función lineal, obteniéndose un número de 560 ciclos, mientras que para material LTO-MC-90-GO, el ajuste se realizó empleando una función exponencial decreciente, determinándose que el electrodo tendría una vida útil de aproximadamente 420 ciclos. Teniendo en cuenta la gran estabilidad observada de la

meseta de potencial de los materiales LTO, inclusive al ciclo 300, los valores de eficiencia Coulómbica tan elevados (~100%) y la prometedora vida útil de ambos materiales, es de esperar un buen desempeño para ambos materiales como electrodos negativos en el prototipo de BIL.

1) LTO-MC-60

2) LTO-MC-90-GO

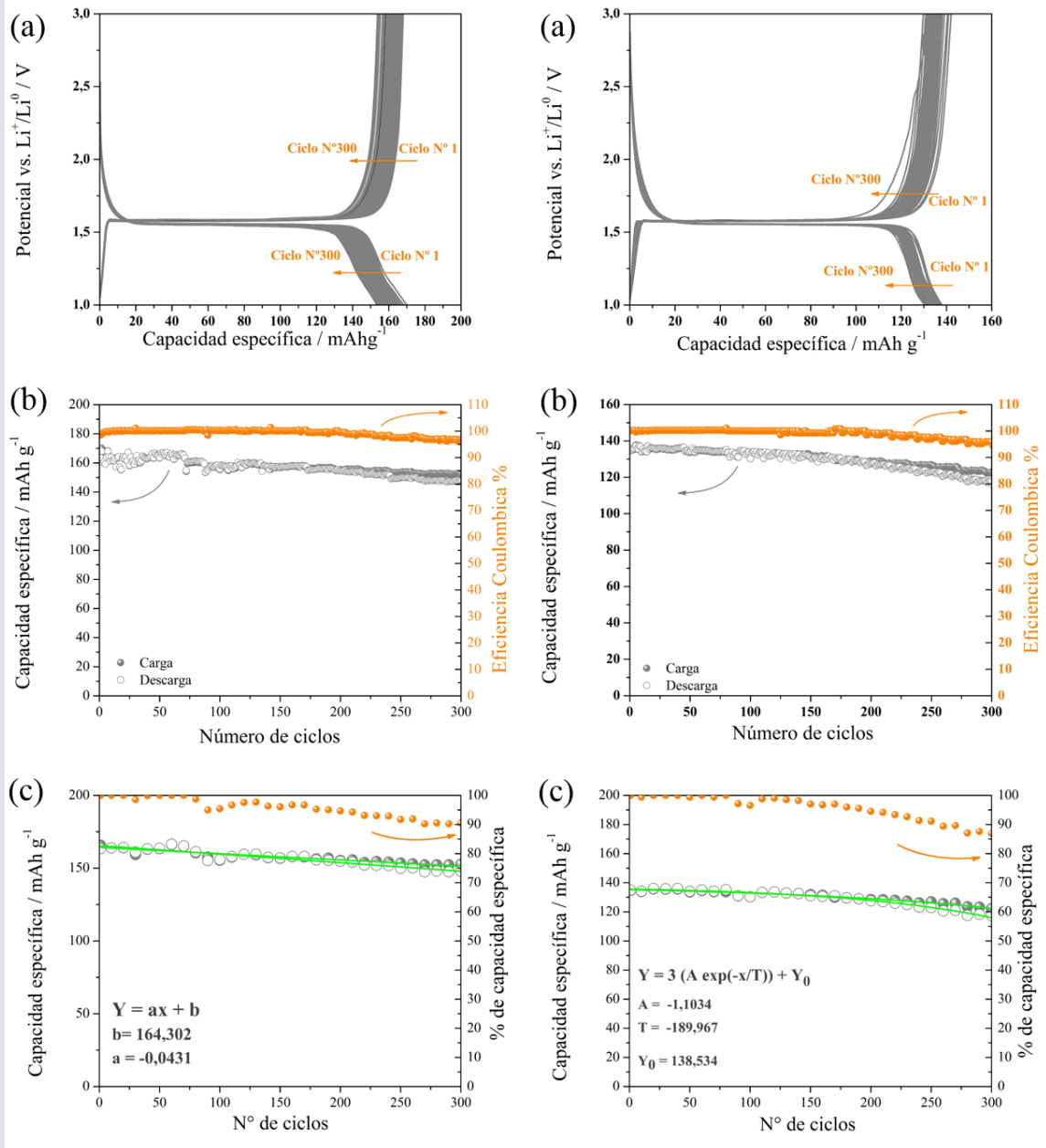


Figura 1: Columna 1: LTO-MC-60. Columna 2: LTO-MC-90-GO. (a) Curvas de carga-descarga galvanostática realizadas a 0,5 C entre 3,0 y 1,0 V vs. Li^+/Li^0 . (b) Símbolos grises, capacidad específica de carga (símbolos llenos) y descarga (símbolos vacíos) y símbolos

naranjas, valores de eficiencia Coulómbica en función del número de ciclos y (c) Ajuste de los datos de capacidad específica de carga y descarga (un punto cada 10 valores de carga-descarga) y porcentaje de capacidad específica respecto al valor inicial de capacidad específica.

Caracterización electroquímica del material LiFePO_4

Con el objetivo de caracterizar electroquímicamente el material de LFP comercial, se realizaron curvas de CDG aplicando una corriente constante de 0,5 C con potenciales de corte entre 2,5 y 4,2 V vs. Li^+/Li^0 . En la Figura 2a se representan las curvas de CDG correspondientes al décimo ciclo, donde es posible observar una meseta de potencial estable a 3,4 V vs. Li^+/Li^0 , característica de la reacción de óxido-reducción de la cupla $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ y la consecuente inserción/de-inserción de iones litio dentro de la estructura cristalina del LFP [11,15], mostrando una capacidad específica de 75 mAh g^{-1} aproximadamente. El valor de capacidad específica obtenido experimentalmente representa tan solo el 46% de la capacidad específica teórica de este material, indicando un bajo rendimiento del LFP comercial. Es importante mencionar que en el caso de los materiales para electrodos positivos, el proceso electroquímico de cargado corresponde a la reacción de oxidación del compuesto de partida, LiFePO_4 , en donde la especie Fe(II) es oxidada a Fe(III) , con la salida de un ion litio de la estructura cristalina. Por ello, la curva de variación del potencial con el tiempo de aplicación de una corriente (de oxidación) constante se inicia a potenciales bajos y posteriormente se va incrementando (una situación opuesta a lo que ya fue descrito para los materiales anódicos de LTO).

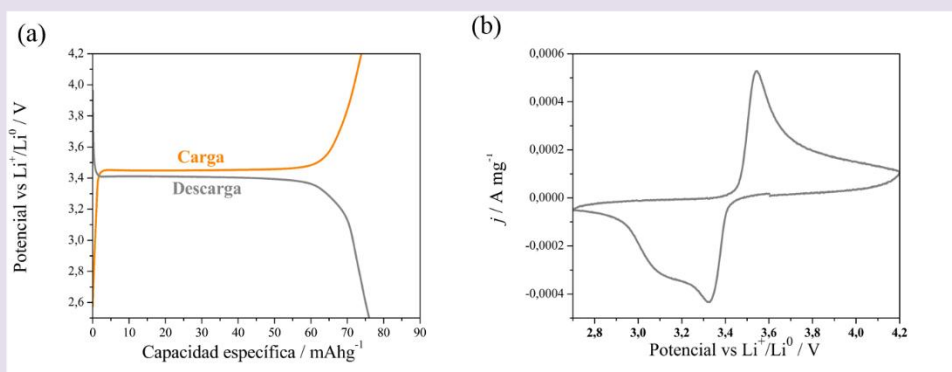


Figura 2: Caracterización electroquímica del LFP comercial **(a)** Curvas de carga-descarga galvanostática realizadas a 0,5 C y **(b)** Perfil de densidad de corriente (j , en A mg^{-1}) en función del potencial a una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} , en ambos casos con potenciales de corte entre 2,5 y 4,2 V vs. Li^+/Li^0 .

Capacidad de almacenamiento de carga en los prototipos de BILs ensamblados

Previo a realizar el estudio del prototipo de celda LTO/LFP ensamblada, se analizó la respuesta electroquímica de los electrodos negativo y positivo por separado, empleando el arreglo de celda de dos electrodos: LTO-Li y LFP-Li, en forma individual. En la Figura 3 se representan el comportamiento electroquímico de los dos materiales evaluados, LTO y LFP en una misma escala de potencial (vs Li^+/Li^0), donde es posible observar los procesos de óxido-reducción de cada cupla $\text{Ti(IV)}/\text{Ti(III)}$ en la celda LTO-Li y $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ en la celda LFP-Li.

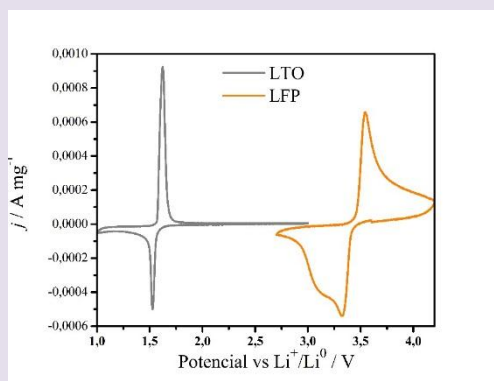


Figura 3: Perfiles de densidad de corriente (j en A mg^{-1}) en función del potencial del LTO (gris) y del LFP (naranja) superpuestos en una misma escala de potencial.

A partir de este gráfico es posible estimar que el voltaje de la celda LTO/LFP, luego de su proceso de cargado, y bajo condiciones de circuito abierto, debería ser de 1,90 V aproximadamente.

Las curvas de potencial en función de la capacidad específica de cada material se muestran en la Figura 4, realizadas a una corriente constante de 0,5 C. En gris, se muestran las curvas correspondientes a los materiales de electrodo negativo LTO y en naranja al LFP comercial empleado como electrodo positivo. En ambas figuras es posible observar las mesetas de potencial características de las celdas LFP/Li y LTO/Li (a 3,4 V y 1,55 V vs Li^+/Li^0 , respectivamente), correspondientes con la inserción/deinserción topotáctica de ion litio, la cual ocurre en ambos casos en un sistema de dos fases: $\text{LiFePO}_4\text{-FePO}_4$ y $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, respectivamente.

La respuesta del prototipo de celda LTO/LFP se muestra en verde, obtenida para cada ensamble con los dos tipos de electrodos LTO analizados (LTO-MC-60 y LTO-MC-90-GO). En las curvas correspondientes a cada celda LTO/LFP, se representó el potencial en función de la capacidad específica normalizada por

la masa de LFP depositada en el electrodo positivo, debido a que es la que presentó en ambos casos la menor capacidad experimental. Esto último indica que este material es el que limita la capacidad de almacenamiento de carga de la BIL montada. Por esta razón, las capacidades específicas de las celdas LFP/Li y LFP/LTO se observan iguales. La meseta correspondiente a cada celda LFP/LTO, corresponde a un potencial de celda experimental de 1,9 V y muy estable, tal como se predijo a partir de las diferencias de potenciales de los VC realizados en ambos materiales de electrodos en forma individual [16].

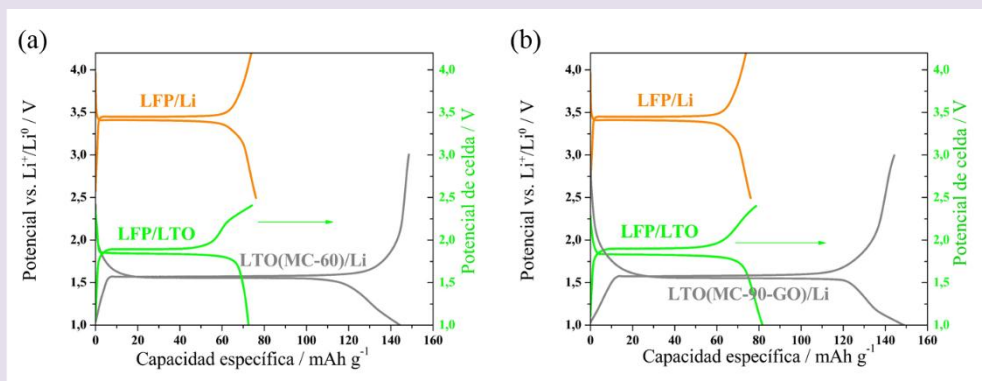


Figura 4: Curvas de carga-descarga galvanostática empleando en ambos casos LFP como electrodo positivo y LTO-MC-60 (a) y LTO-MC-90-GO (b) como electrodos negativos. Código de colores: LTO/Li (gris), LFP/Li (naranja) y LFP/LTO (verde).

Para analizar el ciclado repetido de los prototipos de BILs, se prepararon los electrodos positivos y negativos con masas de materiales activos diferentes, con el objetivo de que el rendimiento en la capacidad absoluta obtenida no se limite a la capacidad absoluta del LFP (a partir del análisis realizado en la Figura 4). Por ello, se utilizó una relación de aproximadamente 1:3 (LTO:LFP) en masa, para la preparación de cada electrodo. En la Figura 5 se muestran las curvas de CDG (200 ciclos) de ambos ensambles de BILs preparadas, llevadas a cabo a una corriente de 1 C en una ventana de potencial de 1,0 a 2,4 V. En estos gráficos se representan el potencial o voltaje de celda total (esto es, el potencial absoluto del electrodo positivo vs el potencial absoluto del electrodo negativo) en función de la capacidad absoluta obtenida. Es importante mencionar que al ensamblar la celda prototipo, los materiales activos de ambos electrodos están en su estado descargado, por lo que el potencial (o voltaje) de la celda debería ser prácticamente nulo. El voltaje medido experimentalmente en estas condiciones para ambos prototipos, fue alrededor de 0,010 V. En las curvas obtenidas es posible notar la meseta de potencial muy estable a 1,90 V para el proceso de cargado, y a 1,83-1,85 V para el proceso de descarga (según el material de LTO empleado). Este comportamiento se mantuvo en ambos prototipos a lo largo de los

200 ciclos ensayados. La disminución del voltaje de celda obtenido cuando la batería opera en forma de descarga espontánea indica la aparición de sobrepotenciales (muy pequeños en este caso) que disminuyen la cinética del proceso global.

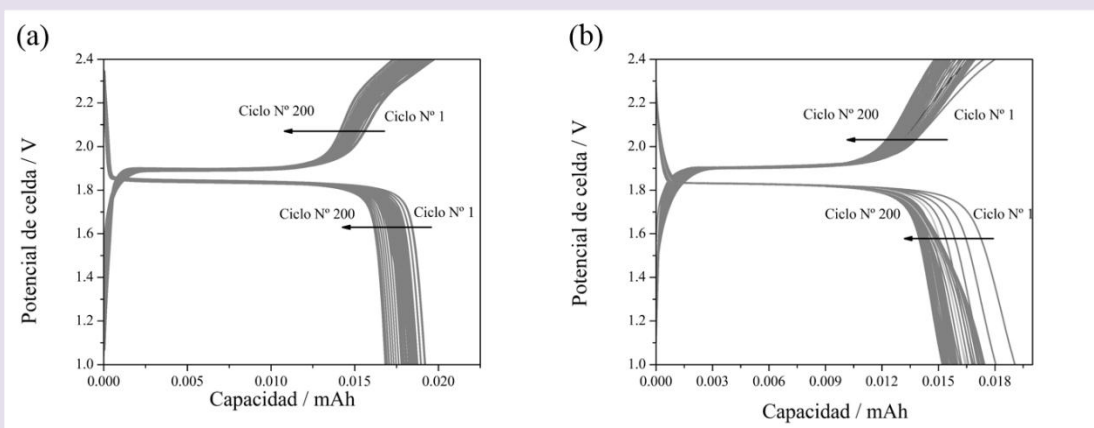


Figura 5: Curvas de carga-descarga galvanostática a lo largo de 200 ciclos, con una corriente aplicada de 1 C entre 2,4 y 1,0 V vs Li^+/Li^0 , empleando como electrodo negativo: **a)** LTO-MC-60 y **b)** LTO-MC-90-GO.

Con el fin de analizar la estabilidad en el tiempo de los ciclados sucesivos de cada prototipo, se representó la capacidad absoluta de carga-descarga en función del número de ciclos. En la Figura 6 se muestra sobre el eje izquierdo la capacidad absoluta de carga-descarga (de ambos prototipos) en función del número de ciclos, sin ningún tipo de normalización, es decir, se representó la capacidad absoluta obtenida a partir de ambos electrodos de 8 mm de diámetro ($0,5 \text{ cm}^2$ de área) y de la masa de cada material activo depositada en su respectivo colector de corriente ($0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ de LTO y $2,0 \text{ mg cm}^{-2}$ de LFP, sobre láminas de cobre y aluminio respectivamente).

Dado el buen desempeño obtenido en ambos prototipos de BILs ensamblados, resultó de interés compararlos con una batería de ion litio comercial actualmente utilizada en las computadoras portátiles. Este tipo de baterías comerciales se denominan "18650" por sus dimensiones físicas, que corresponden a cilindros de 18 mm de diámetro en su base y 650 mm de largo. La batería comercial 18650 tomada como referencia emplea carbono grafito como material de ánodo (electrodo negativo) y una mezcla de óxidos de níquel, cobalto y manganeso ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) como material de cátodo (electrodo positivo), presentan una capacidad de 2200 mAh, un potencial de 3,7 V, tiene alrededor de 750 cm^2 de área de electrodo y 12 mg cm^{-2} de material activo de grafito depositado. Sobre el eje derecho de la Figura 6 se representaron las capacidades absolutas obtenidas en los prototipos de BILs multiplicadas por un factor

de escala que los asemejan a las dimensiones de las baterías de ion litio comerciales "18650". Se obtuvieron capacidades experimentales proyectadas a la escala de batería 18650 entre 350 y 400 mAh, valores que resultaron ser considerablemente menores a los 2200 mAh mencionados anteriormente. Las diferencias se explican, al menos en parte, teniendo en cuenta que las capacidades específicas teóricas de los electrodos empleados en los prototipos LTO/LFP son considerablemente menores que las del carbono grafito (375 mAh g^{-1}) y del óxido de níquel/cobalto/manganeso (300 mAh g^{-1}) empleado en la batería comercial.

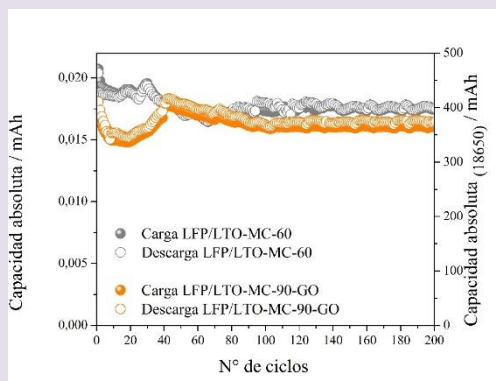


Figura 6: Valores de capacidad absoluta (mAh) de carga-descarga en función del número de ciclos obtenidos a partir de electrodos de $0,5 \text{ cm}^2$ de área (eje izquierdo). Valores de capacidad absoluta (mAh) de carga-descarga en función del número de ciclos, referidos a dimensiones de la celda comercial 18650 (eje derecho).

La densidad de energía específica que posee una batería está determinada por el producto del voltaje (medido a circuito abierto) y la cantidad de carga almacenada en el electrodo limitante, normalizada por la masa total de los materiales activos de ambos electrodos, y es expresada habitualmente en unidades de Wh kg^{-1} . Considerando el voltaje de $1,90 \text{ V}$ obtenido en los prototipos ensamblados, la capacidad de almacenamiento de carga obtenida experimentalmente (alrededor de $0,0175 \text{ mAh}$), y a las masas de los materiales activos de LTO y LFP preparados en los electrodos (un total de $1,36 \text{ mg}$), se pudo obtener una densidad de energía específica de aproximadamente 25 Wh kg^{-1} . Este valor ha resultado ser considerablemente más bajo que la densidad de energía específica calculada para la batería comercial 18650 mencionada, de 350 Wh kg^{-1} . Esta importante diferencia se debe, indudablemente, al mayor voltaje y a las más altas capacidades específicas teóricas de los materiales empleados en la batería comercial 18650.

Conclusiones

Se utilizaron dos materiales de titanato de litio de fórmula $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), previamente estudiados [6], para aplicación como electrodo negativo en un prototipo de batería de ión litio (BIL). La síntesis de estos materiales se realizó por el método cerámico de alta temperatura seguido de un molido en molino de bolas durante 60 y 90 minutos, en este último caso con el agregado de 10% p/p de carbono grafito parcialmente oxidado. Estos materiales fueron denominados LTO-MC-60 y LTO-MC-90-GO, respectivamente. Se estudió la respuesta de ambos materiales en ciclado de carga/descarga galvanostático prolongado durante 300 ciclos. Ambos materiales mostraron un proceso de carga/descarga a un potencial constante de 1,55 V vs Li^+/Li^0 . Las capacidades específicas obtenidas variaron desde 170 y 137 mAh g^{-1} , al inicio del ciclado, hasta 153 y 130 mAh g^{-1} , para cada material de LTO respectivamente. Los valores finales obtenidos representaron el 90 y 95% de las capacidades específicas iniciales para cada material. Se estimó el número de ciclos de carga-descarga al que la capacidad específica de cada material disminuiría al 80% de su valor inicial, obteniéndose 560 ciclos para LTO-MC-60 y 420 ciclos para LTO-MC-90-GO.

Por otra parte, se caracterizó electroquímicamente un material de LiFePO_4 (LFP) de origen comercial, para ser utilizado como electrodo positivo en los prototipos de BIL. A través de curvas de carga/descarga galvanostáticas el LFP comercial mostró una capacidad específica de 76 mAh g^{-1} , siendo éste valor tan solo el 46% de su capacidad específica teórica. En estas curvas se observa un potencial constante de 3,45 V vs Li^+/Li^0 para el proceso de carga y de 3,40 V para el proceso de descarga. Estos valores de potenciales se correlacionaron perfectamente con los potenciales de inicio de los picos de corriente de los procesos anódico y catódico, respectivamente, observados con la aplicación de voltamperometría cíclica.

Se ensamblaron dos prototipos de BIL empleando cada material de LTO sintetizado como electrodo negativo y el LFP comercial como electrodo positivo. El proceso de cargado galvanostático de ambos prototipos ocurrió a un potencial constante de 1,90 V vs Li^+/Li^0 , mientras que en el proceso de descarga ocurrió a 1,85 V. La capacidad específica de almacenamiento de carga que mostraron estos dos prototipos fue de 72 y 80 mAh g^{-1} , respectivamente (tomada en relación a la masa del material LFP), con una eficiencia coulombica cercana a 100% (tomada como relación entre la capacidad específica obtenida en la etapa de descarga y en la etapa de carga).

La pequeña diferencia en voltaje observada (50 mV) entre la etapa de almacenamiento de la carga eléctrica y la etapa de su recuperación, junto con la constancia en el potencial para ambos procesos y su eficiencia coulombica, indican una muy alta eficiencia energética global en el funcionamiento de ambos prototipos de BIL. A lo largo de un ciclado prolongado de 200 ciclos, en ambos casos se observó una disminución en la capacidad específica de alrededor del 12%, indicando además una gran estabilidad en los materiales de electrodo.

Agradecimientos

El presente trabajo fue realizado gracias a apoyo económico desde PID 2011-0070, Programa BID PICT-2011-0754 y 2012-2324, SeCyT-UNC e YPF Tecnología (Y-TEC), Argentina. S. Chauque agradece a CONICET por la beca doctoral otorgada. Este trabajo fue realizado en el Departamento de Físico Química-INFIQC de la Facultad de Ciencias Químicas y el Laboratorio de Energías Sustentables (LaES) de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación. Universidad Nacional de Córdoba - CONICET, Argentina.

Referencias

- [1] L. Lu, H. Yang, J. Burnett, Investigation on wind power potential on Hong Kong islands—an analysis of wind power and wind turbine characteristics, *Renew. Energy*. 27 (2002) 1–12. doi:10.1016/S0960-1481(01)00164-1.
- [2] T.T. Chow, A review on photovoltaic/thermal hybrid solar technology, *Appl. Energy*. 87 (2010) 365–379. doi:10.1016/j.apenergy.2009.06.037.
- [3] Z. Tachan, S. Rühle, A. Zaban, Dye-sensitized solar tubes: A new solar cell design for efficient current collection and improved cell sealing, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 94 (2010) 317–322. doi:10.1016/j.solmat.2009.10.006.
- [4] M.K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells: A brief overview, *Sol. Energy*. 85 (2011) 1172–1178. doi:10.1016/j.solener.2011.01.018.
- [5] J.H. Bruno Scrosati, K. M. Abraham, Walter van Schalkwijk, Lithium batteries, in: John Wiley Sons, Inc., 1st ed., New Jersey, 2013. doi:10.1049/ir:19990205.
- [6] S. Chauque, F.Y. Oliva, A. Visintin, D. Barraco, E.P.M. Leiva, O.R. Cámara, Lithium titanate as anode material for lithium ion batteries: Synthesis, post-treatment and its electrochemical response, *J. Electroanal. Chem.* 799 (2017) 142–155. doi:10.1016/j.jelechem.2017.05.052.
- [7] S. Chauque, C.B. Robledo, E.P.M. Leiva, F.Y. Oliva, O.R. Cámara, Comparative Study of Different Alkali (Na, Li) Titanate Substrates as Active Materials for Anodes of Lithium-Ion Batteries, *ECS Trans.* 63 (2014) 113–128. doi:10.1149/06301.0113ecst.
- [8] K. Zaghib, M. Dontigny, A. Guer, J. Trottier, J. Hamel-paquet, V. Gariépy, K. Galoutov, An improved high-power battery with increased thermal operating range: $CeLiFePO_4 // CeLi_4Ti_5O_{12}$, 216 (2012) 192–200. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.05.025.
- [9] L.Q. Sun, R.H. Cui, A.F. Jalbout, M.J. Li, X.M. Pan, R.S. Wang, H.M. Xie, $LiFePO_4$ as an optimum power cell material, 189 (2009) 522–526. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.10.120.
- [10] A.G. Dylla, G. Henkelman, K.J. Stevenson, Lithium insertion in nanostructured $TiO_2(B)$ architectures., *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1104–12. doi:10.1021/ar300176y.
- [11] C.A. Caldero, A. Visintin, Electrochemical comparison of $LiFePO_4$ synthesized by a solid-state method using either microwave heating or a tube furnace, (2017). doi:10.1007/s10800-017-1111-0.
- [12] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: Present and future, *Mater. Today*. 18 (2015) 252–264. doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [13] G.S. and D.A. Vinodkumar Eracheri, Rotem Marom, Ran Elazari, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3243–3262. doi:10.1039/c1ee01598b.
- [14] J.B. Goodenough, K. Park, The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, *J. Am. Ceram. Soc.* 135 (2013) 1167–1176.

[15] O. Cech, J.E. Thomas, M. Sedlarikova, A. Fedorkova, J. Vondrak, M. Sergio, A. Visintin, Performance improvement on LiFePO₄ / C composite cathode for lithium-ion batteries, *Solid State Sci.* 20 (2013) 110–114. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2013.03.017.

[16] K. Zaghib, M. Dontigny, A. Guerfi, P. Charest, I. Rodrigues, A. Mauger, C.M. Julien, Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications, *J. Power Sources.* 196 (2011) 3949–3954. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.093.